

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-177534

(43)Date of publication of application : 27.06.2003

(51)Int.Cl.

G03F 7/038

G03F 7/004

G03F 7/027

H05K 3/06

H05K 3/18

H05K 3/28

H05K 3/46

(21)Application number : 2001-378436

(71)Applicant : NIPPON SHOKUBAI CO LTD

(22)Date of filing : 12.12.2001

(72)Inventor : OTSUKI NOBUAKI
FUKADA AKIHIKO

(54) PHOTSENSITIVE RESIN COMPOSITION FOR IMAGE FORMATION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a photosensitive resin composition for image formation having improved anti-tackiness of a preliminarily dried film, capable of improving electrical properties by a lowered dielectric constant and suitable for a solder resist, an etching resist and an electroless plating resist for production of a printed wiring board, an insulating layer of a build-up process printed wiring board, a black matrix, a color filter, photo-spacers, electrodes, barrier ribs and a phosphor for production of a liquid crystal display panel, a printing plate, etc.

SOLUTION: The photosensitive resin composition comprises a curable resin having two or more radical-polymerizable unsaturated bonds and one or more hydroxyl groups and/or carboxyl groups per molecule, a compound having two or more vinyl ether groups and/or vinyl thio-ether groups per molecule and a photopolymerization initiator.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2003-177534
(P2003-177534A)

(43) 公開日 平成15年6月27日 (2003. 6. 27)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード* (参考)
G 0 3 F 7/038	5 0 1	G 0 3 F 7/038	5 0 1 2 H 0 2 5
7/004	5 0 1	7/004	5 0 1 5 E 3 1 4
7/027	5 1 5	7/027	5 1 5 5 E 3 3 9
H 0 5 K 3/06		H 0 5 K 3/06	E 5 E 3 4 3
3/18		3/18	D 5 E 3 4 6
審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 9 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2001-378436(P2001-378436)

(22) 出願日 平成13年12月12日 (2001. 12. 12)

(71) 出願人 000004628
株式会社日本触媒
大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号
(72) 発明者 大槻 信章
大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社
日本触媒内
(72) 発明者 深田 亮彦
大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社
日本触媒内
(74) 代理人 100086586
弁理士 安富 康男 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 画像形成用感光性樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】 予備乾燥塗膜のタックフリー性が向上し、かつ、低誘電率化による電気特性向上を可能ならしめる画像形成用感光性樹脂組成物、詳しくは、プリント配線基板製造用ソルダーレジスト、エッチングレジスト、無電解メッキレジスト、ビルドアップ法プリント配線板の絶縁層、液晶表示板製造用のブラックマトリクス、カラーフィルター、フォトスペーサー、電極、隔壁、蛍光体、印刷製版等に適した画像形成用感光性樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 1分子中に2個以上のラジカル重合性不飽和結合と1個以上のヒドロキシル基及び／又はカルボキシル基とを有する硬化性樹脂、1分子中に2個以上のビニルエーテル基及び／又はビニルチオエーテル基を有する化合物、並びに、光重合開始剤を含有する画像形成用感光性樹脂組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 1分子中に2個以上のラジカル重合性不飽和結合と1個以上のヒドロキシル基及び／又はカルボキシル基とを有する硬化性樹脂、1分子中に2個以上のビニルエーテル基及び／又はビニルチオエーテル基を有する化合物、並びに、光重合開始剤を含有することを特徴とする画像形成用感光性樹脂組成物。

【請求項2】 前記硬化性樹脂は、1分子中に2個以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂と不飽和一塩基酸とを反応させて得られるものであることを特徴とする請求項1記載の画像形成用感光性樹脂組成物。

【請求項3】 前記硬化性樹脂は、1分子中に2個以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂、不飽和一塩基酸、及び、多塩基酸無水物を反応させて得られるものであることを特徴とする請求項1記載の画像形成用感光性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、画像形成用感光性樹脂組成物に関する。詳しくは、プリント配線基板製造用ソルダーレジスト、エッチングレジスト、無電解メッキレジスト、ビルドアップ法プリント配線板の絶縁層、液晶表示板製造用のブラックマトリクス、カラーフィルター、フォトスペーサー、電極、隔壁、蛍光体、印刷製版等に適した画像形成用感光性樹脂組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】画像形成用感光性樹脂組成物は、光硬化性を有し、かつ未硬化部分がアルカリ等により溶解するという特性を有するものであり、液状現像型レジスト等の各種の用途に用いられている。このような画像形成用感光性樹脂組成物により、例えば、基板のフォトリソグラフィ工程に用いる場合には、先ず基板上にレジストを塗布し予備乾燥を行って塗膜を形成させた後、この塗膜にパターン形成用フィルムを装着し、露光して、現像するという一連の工程により基板上に光硬化したレジストのパターンが形成されることになる。

【0003】このような工程において、加熱乾燥後の塗膜に粘着性が残存していると、剥離後のパターン形成用フィルムに一部のレジストが付着して正確なパターンの再現ができなくなったり、パターン形成用フィルムが剥離できなかったりするという問題があった。このため、塗膜形成後のタックフリー性は液状現像型レジストの重要な要求特性である。

【0004】特開昭64-22968号公報には、水酸基含有化合物、エノールエーテル基を少なくとも二つ含有している硬化性化合物、触媒等を基礎とする硬化性混合物が開示されている。しかしながら、この硬化性混合物は、成形体又は被覆剤の製造に用いたり、塗料又は接着剤の成分として用いたりするものであり、また、光硬

化性を有することを目的としたものではないことから、画像形成用感光性樹脂組成物として好適に用いることができるようにする工夫の余地があった。

【0005】特開平6-166843号公報において、ノボラック型エポキシ樹脂、(メタ)アクリル酸、鎖延長剤から得られる高分子量化された光重合性樹脂及び希釈剤を含有する光硬化性液状ソルダーレジスト用インキ組成物を提案した。その効果として、確かにタックフリー性は向上したが、鎖延長剤として、そこに記載されている多価フェノールや多官能イソシアネート等を使用した場合、高分子量化に伴い粘度も上昇して作業性が低下するため工夫の余地があった。

【0006】また、プリント回路基板に対する要求特性はとどまるところを知らず、その一つとして信号伝搬速度向上のために低誘電率化が求められている。しかしながら、前記公報により得られる組成物には、ヒドロキシル基やウレタン結合といった極性基が存在しており、低誘電率化は困難であった。すなわち、光重合性樹脂を高分子量化して予備乾燥後のタックフリー性を向上させるのと同時に、低誘電率化等の電気特性向上に改良の余地があった。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記現状に鑑みてなされたものであり、予備乾燥塗膜のタックフリー性が向上し、かつ、低誘電率化による電気特性向上を可能ならしめる画像形成用感光性樹脂組成物を提供することを目的とするものである。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、画像形成用感光性樹脂組成物について種々検討した結果、1分子中に2個以上のラジカル重合性不飽和結合を有する硬化性樹脂により画像形成用感光性樹脂組成物を構成すると、優れた特性を有する硬化物を形成することができることに着目し、1分子中に2個以上のラジカル重合性不飽和結合と1個以上のヒドロキシル基及び／又はカルボキシル基とを有する硬化性樹脂、1分子中に2個以上のビニルエーテル基及び／又はビニルチオエーテル基を有する化合物、並びに、光重合開始剤により構成すると、画像形成用感光性樹脂組成物から塗膜が形成されるときにこれらが反応し、ヒドロキシル基及び／又はカルボキシル基とビニルエーテル基及び／又はビニルチオエーテル基とが反応することにより、1分子中に2個以上のビニルエーテル基及び／又はビニルチオエーテル基を有する化合物が鎖延長剤となって硬化性樹脂の分子量が大きくなり、予備乾燥塗膜のタックフリー性が向上すると共に、ヒドロキシル基やカルボキシル基が消費されるために低誘電率化が可能となり、これらの特性を高レベルでバランスよく満足することができることを見だし、上記課題をみごとに解決することができることに想到した。例えば、画像形成用感光性樹脂組成物が溶剤を含む

場合、基板上に塗布し、予備乾燥時に溶剤分を揮発させながら、同時に鎖延長反応を起こすことにより、タックフリー性が発現することになる。また、硬化性樹脂として、1分子中に2個以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂と不飽和一塩基酸とを反応させて得られるものを用いると硬化物物性がより向上することや、このような硬化性樹脂に、更に、カルボキシル基を導入したもの、すなわち多塩基酸無水物を反応させたものを用いると、優れたアルカリ現像性を発現することにより、画像形成用感光性樹脂組成物としての基本性能をより充分に発揮することができることを見だし、本発明に到達したものである。

【0009】すなわち本発明は、1分子中に2個以上のラジカル重合性不飽和結合と1個以上のヒドロキシル基及び／又はカルボキシル基とを有する硬化性樹脂、1分子中に2個以上のビニルエーテル基及び／又はビニルチオエーテル基を有する化合物、並びに、光重合開始剤を含有する画像形成用感光性樹脂組成物である。以下に本発明を詳述する。

【0010】本発明の画像形成用感光性樹脂組成物において、1分子中に2個以上のラジカル重合性不飽和結合と1個以上のヒドロキシル基及び／又はカルボキシル基とを有する硬化性樹脂としては、1種又は2種以上を用いることができるが、硬化物物性が優れる点で、1分子中に2個以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂に、不飽和一塩基酸を反応させて得られるビニルエステルを用いることが好ましい。この場合、エポキシ樹脂中のエポキシ基に対して不飽和一塩基酸を反応させることにより、樹脂中にラジカル重合性不飽和二重結合が導入されたビニルエステルが得られることになる。

【0011】上記ビニルエステルの出発原料となるエポキシ樹脂としては、特に限定されず、1分子中に2個以上のエポキシ基を有する公知のエポキシ樹脂であればいずれも用いることができ、ビスフェノール型エポキシ樹脂；ビフェニル型エポキシ樹脂；脂環式エポキシ樹脂；テトラグリシジルアミノジフェニルメタン等の多官能性グリシジルアミン樹脂；テトラフェニルグリシジリエーテルエタン等の多官能性グリシジリエーテル樹脂；フェノールノボラック型エポキシ樹脂やクレゾールノボラック型エポキシ樹脂；フェノール、*o*-クレゾール、*m*-クレゾール、ナフトール等のフェノール化合物と、フェノール性ヒドロキシル基を有する芳香族アルデヒドとの縮合反応により得られるポリフェノール化合物と、エピクロロヒドリンとの反応物；フェノール化合物とジニルベンゼンやジシクロペンタジエン等のジオレフィン化合物との付加反応により得られるポリフェノール化合物と、エピクロロヒドリンとの反応物；4-ビニルシクロヘキセン-1-オキサイドの開環重合物を過酸でエポキシ化したもの；トリグリシジリスジアヌレート等の複素環を有するエポキシ樹脂；フェノールアラキル型エ

ポキシ樹脂；等が挙げられる。また、これらのエポキシ樹脂の2分子以上を、多塩基酸、ポリフェノール化合物、多官能アミノ化合物、多価チオール等の鎖延長剤との反応によって結合して鎖延長したものも使用できる。これらは、1種又は2種以上を用いることができる。

【0012】上記不飽和一塩基酸とは、1個のカルボキシル基と1個以上の重合性不飽和結合を有する一塩基酸である。具体例としては、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、ケイヒ酸、 β -アクリロキシプロピオン酸、1個のヒドロキシル基と1個の(メタ)アクリロイル基を有するヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートと二塩基酸無水物との反応物、1個のヒドロキシル基と2個以上の(メタ)アクリロイル基を有する多官能(メタ)アクリレートと二塩基酸無水物との反応物等が挙げられ、好ましい具体例は、アクリル酸、メタクリル酸等の(メタ)アクリロイル基を有するものである。これらは、1種又は2種以上を用いることができる。

【0013】上記エポキシ樹脂と不飽和一塩基酸との反応において、不飽和一塩基酸の使用量としては、エポキシ樹脂中のエポキシ基1化学当量に対し、0.8~1.1モルとすることが適しており、後述のラジカル重合性モノマーや溶媒等の希釈剤の存在下又は非存在下で、ハイドロキノンや酸素等の重合禁止剤、及びトリエチルアミン等の三級アミン、トリエチルベンジルアンモニウムクロライド等の4級アンモニウム塩、2-エチル-4-メチルイミダゾール等のイミダゾール化合物、トリフェニルフォスフィン等のリン化合物、金属の有機酸若しくは無機塩又はキレート化合物等の反応触媒の共存下、通常80~130℃で行うことにより、1分子中に2個以上のラジカル重合性不飽和結合と、エポキシ基が開環して生成したアルコール性ヒドロキシル基とを有する硬化性樹脂を得ることができる。

【0014】上記エポキシ樹脂と不飽和一塩基酸との反応の際には、不飽和一塩基酸と併用して長鎖アルキル基、芳香環を含む置換基、アルコール性ヒドロキシル基等を有するフェノール化合物や、酢酸、プロピオン酸、ジメチロールプロピオン酸等のラジカル重合性を有さない一塩基酸を、1種又は2種以上用いてもよい。これらの種類や使用量は、硬化物物性等の各要求特性に応じて適宜選択される。これらを不飽和一塩基酸と併用して硬化性樹脂を得る場合、エポキシ樹脂中のエポキシ基の1化学当量に対して不飽和一塩基酸を0.4モル以上、好ましくは0.5以上とすることが適しており、不飽和一塩基酸とフェノール化合物やラジカル重合性を有さない一塩基酸との合計としては、エポキシ基1化学当量に対して0.8~1.1モルとするのが好ましい。不飽和一塩基酸の量が少ないと、ラジカル重合性が不十分となる。また、この合計量が1.1モルを越えると、未反応で残存する不飽和一塩基酸等が増大し、これらの低分子量化合物が硬化物の特性低下を引き起こすため好ましく

ない。以上により、本発明における硬化性樹脂として、ラジカル重合性不飽和結合とヒドロキシル基を有するビニルエステルが得られる。

【0015】本発明ではまた、アルカリ現像が可能となることから、上記1分子中に2個以上のラジカル重合性不飽和結合と1個以上のヒドロキシル基とを有する硬化性樹脂に、多塩基酸無水物を反応させたものを用いることができる。例えば、上述した硬化性樹脂には、不飽和一塩基酸とエポキシ樹脂中のエポキシ基との反応の際に、エポキシ基が開環して生成したアルコール性ヒドロキシル基が存在している。本発明では、このヒドロキシル基と、多塩基酸無水物を反応させることによりビニルエステルにカルボキシル基を導入することができ、得られたビニルエステルはアルカリ現像が可能となる。このような、1分子中に2個以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂、不飽和一塩基酸、及び、多塩基酸無水物を反応させて得られるものを、上記1分子中に2個以上のラジカル重合性不飽和結合と1個以上のヒドロキシル基及び／又はカルボキシル基とを有する硬化性樹脂として用いることは、本発明の好ましい形態の1つである。

【0016】上記多塩基酸無水物としては、例えば、無水フタル酸、無水コハク酸、オクテニル無水コハク酸、ペンタドセニル無水コハク酸、無水マレイン酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、3, 6-エンドメチレンテトラヒドロ無水フタル酸、メチルエンドメチレンテトラヒドロ無水フタル酸、テトラプロモ無水フタル酸、9, 10-ジヒドロ-9-オキサ-10-フォスファフェナントレン-10-オキシドと無水イタコン酸あるいは無水マレイン酸との反応物等の二塩基酸無水物；トリメリット酸；ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、ジフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物、ブタンテトラカルボン酸二無水物、シクロペンタンテトラカルボン酸二無水物、無水ピロメリット酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物等の脂肪族あるいは芳香族四塩基酸二無水物等が挙げられ、これらのうち1種又は2種以上を用いることができる。

【0017】上記多塩基酸無水物とビニルエステルとの反応において、多塩基酸無水物の使用量としては、ビニルエステル中のヒドロキシル基1化学当量に対し、0.1～1.1モルが適しており、良好なアルカリ現像性を発現させるためには酸価が30mg KOH/g以上になるようにすることが好ましい。

【0018】上記カルボキシル基導入反応は、後述の溶媒やラジカル重合性モノマーといった希釈剤の存在下又は非存在下で、必要によりヒドロキノンや酸素等の重合禁止剤の存在下、通常50～130℃で行う。このとき必要に応じて、トリエチルアミン等の三級アミン、トリエチルベンジルアンモニウムクロライド等の4級アン

モニウム塩、2-エチル-4-メチルイミダゾール等のイミダゾール化合物、トリフェニルフォスフィン等のリン化合物等を触媒として添加してもよい。

【0019】以上により1分子中に2個以上のラジカル重合性不飽和結合と1個以上のヒドロキシル基及び／又はカルボキシル基とを有する硬化性樹脂として、ラジカル重合性不飽和結合とアルコール性ヒドロキシル基とを有するビニルエステル、又は更にカルボキシル基をも有するアルカリ現像可能なビニルエステルが得られる。

10 【0020】本発明における1分子中に2個以上のビニルエーテル基及び／又はビニルチオエーテル基を有する化合物としては特に限定されず、単量体やオリゴマー、重合体であってもよく、1種又は2種以上を用いることができる。このような化合物としては、例えば、以下の(1)～(6)に記載する化合物等が挙げられる。なお、1分子中に2個以上のビニルエーテル基及び／又はビニルチオエーテル基を有するとは、1分子中に存在するビニルエーテル基とビニルチオエーテル基との合計が2個以上であることを意味する。

20 【0021】(1) エチレングリコールジビニルエーテル、プロピレングリコールジビニルエーテル、ジエチレングリコールジビニルエーテル、トリエチレングリコールジビニルエーテル、テトラエチレングリコールジビニルエーテル、ブタンジオールジビニルエーテル、ブタンジオールジイソプロペニルエーテル、ペンタンジオールジビニルエーテル、ヘキサジオールジビニルエーテル、ネオペンチルグリコールジイソプロペニルエーテル、トリメチロールプロパントリビニルエーテル、ペンタエリスリトールテトラビニルエーテル、アクロレイン二量体のチシチエンコエステル等の低分子量多価ビニルエーテル。

30 【0022】(2) 低分子量多価ビニルエーテルとポリオールとの付加体、例えば上記(1)の低分子量多価ビニルエーテルと、エタンジオール、プロパンジオール、ブタンジオール、ペンタンジオール、オクタンジオール又はこれらの同族体や相当するオリゴマーエーテル、グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ヘキサントリオール、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、ソルビトール、ポリビニルアルコール、ビスフェノールA、レゾルシン、ヒドロキノン又はこれらの誘導体、トリスヒドトキシエチルイソシアヌレート、ヒドロキシル基含有エポキシド、ヒドロキシル基含有ポリエーテル、ヒドロキシル基含有ポリエステル、ヒドロキシル基含有ポリアクリル等のポリオールとの付加体。

40 【0023】(3) 低分子量多価ビニルエーテルと多価カルボン酸との付加体、例えば上記(1)の低分子量多価ビニルエーテルと、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、デカメチレンジカルボン酸、マレイン酸、フマル酸、フ

タル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、メチル化ヘキサヒドロフタル酸、トリメリット酸、ピロメリット酸等の多価カルボン酸、1分子中にカルボキシル基2個以上を有するポリエステル樹脂やアクリル樹脂等との付加体。

【0024】(4) モノビニルエーテル又はアセタールとポリオールとの反応生成物、例えばメチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、イソプロピルビニルエーテル、*n*-プロピルビニルエーテル、*n*-ブチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテル等の脂肪族ビニルエーテル化合物及びこれらに対応する脂肪族ビニルチオエーテル化合物、更には2, 3-ジヒドロフラン、3, 4-ジヒドロフラン、2, 3-ジヒドロ-2H-ピラン、3, 4-ジヒドロ-2H-ピラン、3, 4-ジヒドロ-2-メトキシ-2H-ピラン、3, 4-ジヒドロ-4, 4-ジメチル-2H-ピラン-2-オン、3, 4-ジヒドロ-2-エトキシ-2H-ピラン、3, 4-ジヒドロ-2H-ピラン-2-カルボン酸ナトリウム等の環状ビニルエーテル化合物及びこれらに対応する環状ビニルチオエーテル化合物等のモノビニルエーテル又はモノビニルチオエーテル類と、上記(2)で例示したポリオール類との反応により得られるアセタール化合物を新たなビニルエーテルへ開裂させた化合物。

【0025】(5) ヒドロキシル基含有モノビニルエーテルと多価イソシアネート化合物との付加体、例えばエチレングリコールモノビニルエーテル、プロピレングリコールモノビニルエーテル、1, 4-ブチレングリコールモノビニルエーテル、メタノールジヒドロピラン等と、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、2, 2, 4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、1, 12-ドデカレンジイソシアネート、シクロヘキサ-1, 3-又は1, 4-ジイソシアネート、イソホロレンジイソシアネート、パーヒドロ-2, 4'-又は-4, 4'-ジフェニルメタレンジイソシアネート、1, 3-及び1, 4-フェニレンジイソシアネート、2, 4-及び2, 6-トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタン-2, 4'-又は-4, 4'-ジイソシアネート、3, 2-又は3, 4-ジイソシアネート-4'-メチルジフェニルメタン、ナフタレン-1, 5-ジイソシアネート、トリフェニルメタン-4, 4', 4"-トリイソシアネート又はこれらの低分子量多価イソシアネートのイソシアヌレート型、ビューレット型、ポリオール付加型ポリイソシアネートとの付加体。

(6) α , β -不飽和カルボン酸エステル単独重合体又は共重合体とビニルエーテル基含有アルコール又はチオールとのエステル交換反応生成物。

【0026】上記1分子中に2個以上のビニルエーテル基及び/又はビニルチオエーテル基を有する化合物の使

用量としては、硬化性樹脂100重量部に対する好ましい下限は0.5重量部、より好ましい下限は1重量部である。また、好ましい上限は70重量部、より好ましい上限は50重量部である。0.5重量部よりも少ないと、加熱乾燥後、充分なタックフリー性が得られないおそれがあり、70重量部を越えると、加熱乾燥時に分子量が大きくなりすぎて現像性低下を引き起こすことになり、パターンフィルム通りの画像が形成できなくなるおそれがある。また、硬化性樹脂のヒドロキシル基及び/又はカルボキシル基1モルに対してビニルエーテル基及び/又はビニルチオエーテル基の好ましい下限は0.02モル、より好ましい下限は0.04モルである。また、好ましい上限は0.9モル、より好ましい上限は0.7モルである。

【0027】本発明の画像形成用感光性樹脂組成物は、光重合開始剤を含有することになるが、利用できる光重合開始剤としては公知のものを使用でき、具体的にはベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル等のベンゾインとそのアルキルエーテル類；アセトフェノン、2, 2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、1, 1-ジクロロアセトフェノン、4-(1- ϵ -ブチルジオキシ-1-メチルエチル)アセトフェノン等のアセトフェノン類；2-メチルアントラキノン、2-アミルアントラキノン、2- ϵ -ブチルアントラキノン、1-クロロアントラキノン等のアントラキノン類；2, 4-ジメチルチオキサントン、2, 4-ジイソプロピルチオキサントン、2-クロロチオキサントン等のチオキサントン類；アセトフェノンジメチルケタール、ベンジルジメチルケタール等のケタール類；ベンゾフェノン、4-(1- ϵ -ブチルジオキシ-1-メチルエチル)ベンゾフェノン、3, 3', 4, 4'-テトラキス(ϵ -ブチルジオキシカルボニル)ベンゾフェノン等のベンゾフェノン類；2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルホリノープロパン-1-オンや2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルホリノフェニル)-プロpan-1-オン；アシルホスフィンオキサイド類及びキサントン類等が挙げられる。

【0028】上記光重合開始剤は1種又は2種以上の混合物として使用され、画像形成用感光性樹脂組成物100重量部に対し、0.5~30重量部含まれていることが好ましい。光重合開始剤の量が0.5重量部より少ない場合には、光照射時間を増やさなければならなかったり、光照射を行っても重合が起こりにくかったりするため、適切な表面硬度が得られなくなるおそれがある。また光重合開始剤の量が30重量部を越えても、多量に使用するメリットはない。また、光重合開始剤は、上記硬化性樹脂、並びに、1分子中に2個以上のビニルエーテル基及び/又はビニルチオエーテル基を有する化合物の合計100重量部に対し、1~300重量部用いることが好ましく、2~150重量部用いることがより好まし

い。

【0029】本発明の画像形成用感光性樹脂組成物は、更に、触媒を含有するものであることが好ましく、触媒としては、酸が好適である。酸としては特に限定されず、例えば、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、ブタン酸、トリクロロ酢酸、ジクロロ酢酸、ピルビン酸、グリコール酸等の脂肪族モノカルボン酸；シュウ酸、マレイン酸、オキサロ酢酸、マロン酸、フマル酸、酒石酸、クエン酸等の脂肪族多価カルボン酸；安息香酸、テレフタル酸等の芳香族カルボン酸；ベンゼンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸ピリジニウム塩、p-トルエンスルホン酸キノリニウム塩等の芳香族スルホン酸又はその塩；硫酸ナトリウム、硫酸カリウム、硫酸マグネシウム、硫酸カルシウム、硫酸ニッケル、硫酸銅、硫酸ジルコニウム等の硫酸塩；硫酸水素ナトリウム、硫酸水素カリウム等の硫酸水素塩；硫酸、塩酸、リン酸、ポリリン酸等の鉱酸；リンバナドモリブデン酸、リタングストモリブデン酸、ケイタングストモリブデン酸等のヘテロポリ酸等が挙げられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0030】上記触媒の使用量としては、本発明において用いる硬化性樹脂と、1分子中に2個以上のビニルエーテル基及び／又はビニルチオエーテル基を有する化合物の種類や組み合わせ等により適宜設定すればよいが、収率、触媒の安定性、生産性及び経済性の点から、例えば、硬化性樹脂100重量部に対して0.0005～1重量部とすることが好ましい。より好ましくは、0.001～0.5重量部である。

【0031】本発明においては、1分子中に2個以上のビニルエーテル基及び／又はビニルチオエーテル基を有する化合物以外の他の鎖延長剤、すなわち硬化性樹脂が有する官能基と反応性を有する基を分子内に2個以上有する化合物を、該ビニルエーテル基及び／又はビニルチオエーテル基を有する化合物と併用して画像形成用感光性樹脂組成物から塗膜を形成する際に硬化性樹脂を高分子量化してもよい。他の鎖延長剤としては、ヒドロキシル基に対してはイソシアネート化合物や四塩基酸二無水物を、カルボキシル基に対してはエポキシ樹脂やオキサゾリン化合物を例として挙げることができる。

【0032】またイソシアネート基やエポキシ基あるいはビニル（チオ）エーテル基を含有する（メタ）アクリル系モノマーを反応させた硬化性樹脂を用いたり、画像形成用感光性樹脂組成物に、このような（メタ）アクリル系モノマーを含有させたりすることにより、硬化性樹脂の不飽和二重結合をより多くすることが可能となる。更に画像形成用感光性樹脂組成物に、不飽和二重結合を有さない単官能ビニルエーテルや単官能ビニルチオエーテルを2個以上のビニルエーテル基及び／又はビニルチオエーテル基を有する化合物と併用して含有させてもよい。

【0033】本発明の画像形成用感光性樹脂組成物は、上記硬化性樹脂、1分子中に2個以上のビニルエーテル基及び／又はビニルチオエーテル基を有する化合物、並びに、光重合開始剤を必須成分とするものであるが、必要によりその他の成分として希釈剤等を含有したものとでもよい。

【0034】本発明の画像形成用感光性樹脂組成物には、光重合反応に参加できるラジカル重合性化合物を配合してもよい。上記ラジカル重合性化合物には、オリゴマーとモノマーがある。ラジカル重合性オリゴマーとしては、不飽和ポリエステル、ウレタンアクリレート、ポリエステルアクリレート等が使用でき、ラジカル重合性モノマーとしては、以下に記載するもの等が使用可能である。スチレン、 α -メチルスチレン、 α -クロロスチレン、ビニルトルエン、ジビニルベンゼン、ジアリルフタレート、ジアリルベンゼンホスホネート等の芳香族ビニル系モノマー；酢酸ビニル、アジピン酸ビニル等のビニルエステルモノマー；メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、 β -ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、（2-オキソ-1,3-ジオキサラン-4-イル）-メチル（メタ）アクリレート、（ジ）エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、プロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパンジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、トリス（ヒドロキシエチル）イソシアヌレートのトリ（メタ）アクリレート等の（メタ）アクリル系モノマー；トリアリルシアヌレート等が挙げられる。これらは1種又は2種以上混合して使用することができ、上記硬化性樹脂、並びに、1分子中に2個以上のビニルエーテル基及び／又はビニルチオエーテル基を有する化合物の合計100重量部に対し、5～500重量部用途、要求物性に応じて配合することが好ましい。

【0035】本発明の画像形成用感光性樹脂組成物は、画像形成や微細加工に適しており、光照射により硬化させることが推奨されるが、公知の熱重合開始剤を添加して熱硬化させることもできる。その際には、離型剤、滑剤、可塑剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、難燃剤、重合抑制剤、充填剤、増粘剤、顔料、その他の公知の添加剤を用途に応じて使用してもよい。更に、各種強化繊維を補強用繊維として用い、繊維強化複合材料とすることができる。

【0036】本発明の感光性樹脂組成物を画像形成等、基材に塗布し、光照射して硬化塗膜を得るための液状感光性樹脂組成物として使用する際には、作業性等の観点から、組成物中に溶媒を配合してもよい。溶媒としてはトルエン、キシレン等の炭化水素類；セロソルブ、ブチルセロソルブ等のセロソルブ類；カルビトール、ブチル

カルビトール等のカルビトール類；セロソルブアセテート、カルビトールアセテート、(ジ)プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、グルタル酸(ジ)メチル、コハク酸(ジ)メチル、アジピン酸(ジ)メチル等のエステル類；メチルイソブチルケトン、メチルエチルケトン等のケトン類；(ジ)エチレングリコールジメチルエーテル等のエーテル類等が挙げられる。これらの溶媒は1種又は2種以上を混合して用いることができ、塗布作業時に最適粘度となるよう適量使用する。

【0037】本発明の画像形成用感光性樹脂組成物は、画像形成や微細加工を行うための感光性樹脂組成物として使用することが好ましい。その際には、以上で説明した硬化性樹脂、1分子中に2個以上のビニルエーテル基及び／又はビニルチオエーテル基を有する化合物、並びに、光重合開始剤の必須成分に加え、必要に応じて使用される上記希釈剤、ラジカル重合性不飽和単量体や溶媒以外にも、タルク、クレー、硫酸バリウム等の充填材、着色用顔料、消泡剤、カップリング剤、レベリング剤等や、ノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノール型エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂、トリグリシジルイソシアネート等のエポキシ樹脂及びジシアンジアミド、イミダゾール化合物等のエポキシ硬化剤等を添加することもできる。

【0038】本発明の画像形成用感光性樹脂組成物において、カルボキシル基が導入されていない硬化性樹脂を用いる場合には、基材に塗布し、露光して硬化塗膜を得た後、未露光部分を、上記した溶媒やトリクロロエチレン等のハロゲン系溶媒等を用いて溶剤現像することができる。

【0039】また、カルボキシル基が導入された硬化性樹脂を使用する場合は、未露光部分がアルカリ水溶液に溶解するので、アルカリ現像を行うことができる。使用可能なアルカリとしては、例えば炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属化合物；水酸化カルシウム等のアルカリ土類金属化合物；アンモニア；モノメチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、モノエチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、モノプロピルアミン、ジメチルプロピルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、ジメチルアミノエチルメタクリレート、ポリエチレンジアミン等の水溶性有機アミン類が挙げられ、これらの1種又は2種以上を混合して使用することができる。

【0040】本発明の画像形成用感光性樹脂組成物は、液状で直接基材に塗布する方法以外にも、予めポリエチレンテレフタレート等のフィルムに塗布して乾燥させたドライフィルム（保護フィルムが貼り合わされていてもよい）の形態で使用することもできる。この場合、ドライフィルムを基材上に積層して、露光前又は露光後にフ

ィルムを剥離すればよい。

【0041】また、印刷製版で用いられているように、露光時にパターン形成用フィルムを使用せず、デジタル化されたデータにより、レーザー光を直接、塗膜上に走査露光して描画する方法（CTP、Computer To Plate）を採用することもできる。

【0042】本発明の画像形成用感光性樹脂組成物は、例えば、プリント配線基板製造用ソルダーレジスト、エッチングレジスト、無電解メッキレジスト、ビルドアップ法プリント配線板の絶縁層、液晶表示板製造用のブラックマトリクス、カラーフィルター、フォトスペーサー、電極、隔壁、蛍光体、印刷製版等の各種の用途に好適に適用できる。

【0043】

【実施例】以下に実施例を掲げて本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。なお、特に断りのない限り、「部」は、「重量部」を意味するものとする。

【0044】合成例1

20 攪拌機、還流冷却管、ガス導入管、温度計を備えた反応器に、ビスフェノールA型エポキシ樹脂（東都化成社製、商品名「エポトートYD-127」、エポキシ当量184）368部、アクリル酸146、8部、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート277部、エステル化触媒としてトリフェニルフォスフィン2、6部、及び重合禁止剤としてメチルハイドロキノロン0、6部を仕込み、空気を導入しながら115℃で反応させて、酸価8mg KOH/gの硬化性樹脂を65%含むプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートとの混合物（樹脂混合物1）を得た。

【0045】合成例2

合成例1で得た樹脂混合物1の400部にテトラヒドロ無水フタル酸137、7部、及びプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート74、1部を加えて100℃で反応させ、酸価135mg KOH/gの硬化性樹脂を65%含むプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートとの混合物（樹脂混合物2）を得た。

【0046】合成例3

40 上記合成例1と同様の反応器に、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂（住友化学社製、商品名「エポトートYDCN-703」、エポキシ当量201、5）403部に、アクリル酸146、9部、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート296、1部、エステル化触媒としてトリフェニルフォスフィン2、7部、及び重合禁止剤としてメチルハイドロキノロン0、4部を仕込み、空気を導入しながら115℃で反応させ、酸価9mg KOH/gの硬化性樹脂を65%含むプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートとの混合物（樹脂混合物3）を得た。

【0047】合成例4

50

合成例3で得た樹脂混合物3の400部にテトラヒドロ無水フタル酸71.6部、及びプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート38.5部を加えて100℃で反応させ、酸価88mg KOH/gの硬化性樹脂を65%含むプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートとの混合物(樹脂混合物4)を得た。

【0048】合成例5

上記合成例1と同様の反応器に、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂(日本化薬社製、商品名「EOCN-103S」、エポキシ当量218)218部に、アクリル酸73.4部、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート156.9部、エステル化触媒としてトリフェニルフォスフィン1.5部、及び重合禁止剤としてメチルヒドロキノン0.2部を仕込み、空気を導入しながら115℃で反応させ、酸価8mg KOH/gの硬化性樹脂を65%含むプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートとの混合物を得た。次にテトラヒド

ロ無水フタル酸92.9部、及びプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート50部を加え、100℃で反応させ、酸価96mg KOH/gの硬化性樹脂を65%含むプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートとの混合物を得た。更に、ビスフェノールA型エポキシ樹脂(「エポトートYD-127」、エポキシ当量184)7.4部、及びプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート4部を加えて115℃で反応させ、酸価89mg KOH/gの鎖延長された硬化性樹脂を65%含むプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートとの混合物(樹脂混合物5)を得た。

【0049】実施例1～5及び比較例1～4

得られた各溶液を用い、表1に示す配合組成に従って、感光性樹脂組成物を調製し、以下の方法で評価を行った。結果を表2に示す。

【0050】

【表1】

		実施例					比較例			
		1	2	3	4	5	1	2	3	4
樹脂混合物	番号	1	2	3	4	5	1	2	3	4
	配合量	100	100	100	100	100	100	100	100	100
ビニルエーテル化合物		トリエチレングリコールジビニルエーテル								
触媒		p-トルエンスルホン酸								
希釈剤	多官能モノマー	ジベンタエリスリトールヘキサアクリレート								
	溶剤	プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート								
光重合開始剤		イルガキュア907 ¹⁾								
充剤		硫酸バリウム								
消泡剤		フロレーンAC300 ²⁾								

(各数値は重量部である)

1)チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製の光重合開始剤

2)共栄社油田化学社製の消泡剤

【0051】〔タックフリー性〕各感光性樹脂組成物を、銅板上に20～30μmの厚さに塗布し、熱風循環式乾燥炉中において80℃で30分間乾燥し塗膜を得た。指触により評価し、全くタックが認められないものを○、ややタックが認められるものを△、顕著にタックが認められるものを×として評価した。

【0052】〔現像性-1〕タックフリー性評価のときと同様にして乾燥塗膜を形成した。次いで、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートを使用して、0.21MPaの圧力下、30℃で60秒間現像を行い、残存する塗膜の存在を目視で評価し、完全に現像されているものを○、付着物がやや残るものを△、付着物が多く残るものを×とした。

【0053】〔現像性-2〕タックフリー性評価のときと同様にして乾燥塗膜を形成した。次いで、1%Na₂CO₃水溶液を用いて、0.21MPaの圧力下、30℃で60秒間現像を行い、残存する塗膜の存在を目視

で、現像性-1と同じ基準で評価した。

【0054】〔露光感度〕タックフリー性評価のときと同様にして乾燥塗膜を形成した。次いで、ストファー21段ステップタブレットを塗膜に密着させ、1kWの超高圧水銀灯で500mJ/cm²の光量を照射した。現像性評価のときと同様の条件で現像し、残存するステップタブレットの段数を調べた。

【0055】〔塗膜硬度〕タックフリー性評価のときと同様に乾燥塗膜を形成し、1kWの超高圧水銀灯を用いて500mJ/cm²の光量を照射し、塗膜を硬化させた。次いで150℃で30分間加熱した後、JIS K-5400の試験法に準じて行い、鉛筆硬度試験機を用いて荷重1kgをかけた際の皮膜に傷がつかない最も高い硬度をもって評価した。

【0056】

【表2】

	実施例					比較例			
	1	2	3	4	5	1	2	3	4
タックフリー性	○	○	○	○	○	×	×	△	△
現像性-1	○	—	○	—	—	○	—	○	—
現像性-2	—	○	—	○	○	—	○	—	○
露光感度	7	8	8	8	9	4	3	6	6
鉛筆硬度	6H	6H	6H	6H	6H	5H	5H	6H	6H

【0057】

【発明の効果】本発明の画像形成用感光性樹脂組成物は、上述の構成からなり、予備乾燥塗膜のタックフリー性が向上し、かつ、低誘電率化による電気特性向上を可能ならしめたものであり、プリント配線基板製造用ソル

ダーレジスト、エッチングレジスト、無電解メッキレジスト、ビルドアップ法プリント配線板の絶縁層、液晶表示板製造用のブラックマトリクス、カラーフィルター、フォトスペーサー、電極、隔壁、蛍光体、印刷製版等の各種の用途に好適に適用できる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7

H05K 3/28
3/46

識別記号

F I

H05K 3/28
3/46

テマコード(参考)

D
T

Fターム(参考) 2H025 AA15 AA16 AA20 AB15 AB17
AC01 AD01 BC13 BC23 BC24
BC42 BC74 BC85 BC86 CA00
CC17 EA10
5E314 AA27 AA32 DD07 GG24
5E339 BC02 CC01
5E343 AA22 CC62 DD32 GG03
5E346 AA12 CC09 EE31 HH11